

Corrosion-inhibiting water-soluble mixts. - comprising alkyl ammonium salts of fatty acids, and poly:ol fatty acids or their alkali or alkyl ammonium salts

Patent Number : EP-237959

International patents classification : C10M-129/28 C10M-133/00 C10M-173/00 C23F-011/14 C23F-014/02 C23G-001/04 F01M-009/02

• Abstract :

EP-237959 A Water-sol. corrosion inhibitor mixts. comprise: 10-90 wt.% (a) one or more (substd.) ammonium salts of fatty acids of formula (I) ($n = 1$ or 2, R₁-R₄ = H, 1-6C alkyl, 1-6C hydroxyalkylene or 1-8C aminoalkylene, R₅ = 6-10C alkyl); and 90-10 wt.% (b) polyol fatty acid(s) and/or their salts of formula (II), (R₆ = 1-19C alkyl(ene), R₇ = organic gp. derived by loss of an OH gp. from a di- or polyhydroxy cpd., M⁺ = H⁺, Na⁺, K⁺ or (R₁R₂R₃R₄N)ⁿ⁺ as in (I), m = 0-18).

USE/ADVANTAGE - The mixts. inhibit corrosion of Fe and its alloys by drilling, cutting, rolling and grinding oils, metal-cleaning solns., and coolant/lubricants. Their foaming tendency and hard water sensitivity is low and they have no smell.

EP-237959 B Water-sol. corrosion inhibitor mixts. comprise: 10-90 wt.% (a) one or more (substd.) ammonium salts of fatty acids of formula (I) ($n = 1$ or 2, R₁-R₄ = H, 1-6C alkyl, 1-6C hydroxyalkylene or 1-8C aminoalkylene, R₅ = 6-10C alkyl); and 90-10 wt.% (b) polyol fatty acid(s) and/or their salts of formula (II), (R₆ = 1-19C alkyl(ene), R₇ = organic gp. derived by loss of an OH gp. from a di- or polyhydroxy cpd., M⁺ = H⁺, Na⁺, K⁺ or (R₁R₂R₃R₄N)ⁿ⁺ as in (I), m = 0-18).

USE/ADVANTAGE - The mixts. inhibit corrosion of Fe and its alloys by drilling, cutting, rolling and grinding oils, metal-cleaning solns., and coolant/lubricants. Their foaming tendency and hardwater sensitivity is low and they have no smell.

(13pp Dwg.No.0/0)

EP-237959 B Water-sol. corrosion inhibitor mixts. comprise: 10-90 wt.% (a) one or more (substd.) ammonium salts of fatty acids of formula (I) ($n = 1$ or 2, R₁-R₄ = H, 1-6C alkyl, 1-6C hydroxyalkylene or 1-8C aminoalkylene, R₅ = 6-10C alkyl); and 90-10 wt.% (b) polyol fatty acid(s) and/or their salts of formula (II), (R₆ = 1-19C alkyl(ene), R₇ = organic gp. derived by loss of an OH gp. from a di- or polyhydroxy cpd., M⁺ = H⁺, Na⁺, K⁺ or (R₁R₂R₃R₄N)ⁿ⁺ as in (I), m = 0-18).

USE/ADVANTAGE - The mixts. inhibit corrosion of Fe and its alloys by drilling, cutting, rolling and grinding oils, metal-cleaning solns., and coolant/lubricants. Their foaming tendency and hard water sensitivity is low and they have no smell. (Dwg.0/0)

EP-237959 B Water-soluble corrosion-inhibiting mixtures containing (a) one or more ammonium salts of fatty acids corresponding to the following general formula (I) in which n = 1 or 2 while R₁, R₂, R₃ and R₄ may be the same or different and represent hydrogen, unbranched or branched C1-6 alkyl groups, C1-6 hydroxyalkylene groups or C1-8 aminoalkylene groups and R₅ represents unbranched and/or branched C6-10 alkyl groups, in quantities of from 10 to 90% by weight, based on the mixture as a whole and (b) one or more polyol fatty acids and/or salts thereof corresponding to the following general formula (II) in which R₆ is a straight-chain or branched C1-19 alkyl or alkenylene group and R₇ is an organic residue formed from a dihydroxy or polyhydroxy compound by elimination of a hydroxyl group, M⁺ = H(+), Na(+), K(+) or an ammonium ion (R₁R₂R₃R₄N)ⁿ⁺, as in formula (I), and m is an integer of from 0 to 18, in quantities of from 10 to 90% by weight, based on the total weight of the mixture. (17pp)

US4719084 A Corrosion inhibitor compsn. comprises one or more (opt. substd.) ammonium carboxylates of formula (R₁R₂R₃R₄N)^{n+(+)(RSCOO(-)n, (about 10-90 wt.%), where R₁ to R₄ are identical or different and each denotes H, opt. branched 1-6C alkyl or hydroxyalkyl, or 1-8C aminoalkyl; and R₅ is an opt. branched 6-10C alkyl; and also, at least one polyhydroxyacids or their salts (90-10 wt.%) of formula R₆-CH(OH)-CH(OR₇)-(CH₂)_m-COOM, where M is H, Na, K, or an opt. substd. ammonium gp. as above; R₆ is an opt. branched 1-19C alkyl or alkenyl; R₇ is the rest of a dihydroxy- or polyhydroxy-substd. organic gp.; and m is 0-18.}

USE - The prods. are corrosion inhibitors for metal surfaces in contact with water, having very little tendency to form foams, free from polluting odour, and compatable with hard waters. (6pp)

US4719084 A Corrosion inhibitor compsn. comprises one or more (opt. substd.) ammonium carboxylates of formula (R₁R₂R₃R₄N)^{n+(+)(RSCOO(-)n, (about 10-90 wt.%), where R₁ to R₄ are identical or different and each denotes H, opt. branched 1-6C alkyl or hydroxyalkyl, or 1-8C aminoalkyl; and R₅ is an opt. branched 6-10C alkyl; and also, at least one polyhydroxyacids or their salts (90-10 wt.%) of formula R₆-CH(OH)-CH(OR₇)-(CH₂)_m-COOM, where M is H, Na, K, or an opt. substd. ammonium gp. as above; R₆ is an opt. branched 1-19C alkyl or alkenyl; R₇ is the rest of a dihydroxy- or polyhydroxy-substd. organic gp.; and m is 0-18.}

USE - The prods. are corrosion inhibitors for metal surfaces in contact with water, having very little tendency to form foams, free from polluting odour, and compatable with hard waters.

• Publication data :

Patent Family : EP-237959 A 19870923 DW1987-38 Eng 13p *

AP: 1987EP-0103577 19870312 DSR: AT BE CH DE ES FR GB

GR IT LI NL SE

DE3609401 A 19870924 DW1987-39 AP: 1986DE-3609401

19860320

AU8770403 A 19870924 DW1987-45

JP62235487 A 19871015 DW1987-47 AP: 1987JP-0065502

19870319

ZA8702073 A 19870921 DW1987-48 AP: 1987ZA-0002073

19870320

US4719084 A 19880112 DW1988-04 6p AP: 1987US-0028379

19870320

EP-237959 B 19901024 DW1990-43 DSR: AT BE CH DE ES

FR GB IT LI NL SE

CA1275167 C 19901016 DW1990-47

DE3765664 G 19901129 DW1990-49

ES2018183 B 19910401 DW1991-19

Priority n° : 1986DE-3609401 19860320

Covered countries : 17

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : GRUBER B; MEFFERT A; SCHMID KH

Publications count : 10

Cited patents : DE1149843; DE2943963; EP---2780; US3374171

• Accession codes :

Accession N° : 1987-265356 [38]
Sec. Acc. n° CPI : C1987-112371

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A10-E08A A12-W11J
E10-A22 E10-B01 E10-B03B E10-C04D5
E10-C04L H07-X H08-D M14-F01
Derwent Classes : A97 E16 H08 M14 Q51

• Update codes :

Basic update code : 1987-38
Equiv. update code : 1987-39; 1987-45;
1987-47; 1987-48; 1988-04; 1990-43; 1990-
47; 1990-49; 1991-19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **O 237 959**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑯ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
24.10.90

㉑ Anmeldenummer: **87103577.0**

㉒ Anmeldetag: **12.03.87**

㉓ Int. Cl.: **C23F 11/14, C10M 133/00**

㉔ Wasserlösliche Mischungen von Fettsäure-Ammonium-Salzen und Polyolfettsäuren bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalzen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen.

㉕ Priorität: **20.03.86 DE 3609401**

㉖ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.09.87 Patentblatt 87/39

㉗ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
24.10.90 Patentblatt 90/43

㉘ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

㉙ Entgegenhaltungen:
EP-B-0 002 780
DE-A-2 943 963
DE-C-1 149 843
US-A-3 374 171

㉚ Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Postfach 1100 Henkelstrasse 67, D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)**

㉛ Erfinder: **Schmid, Karl Heinz, Dr., Stifterstrasse 10, D-4020 Mettmann(DE)**
Erfinder: **Meffert, Alfred, Dr., Marie-Curie-Strasse 10, D-4019 Monheim(DE)**
Erfinder: **Gruber, Bert, Dr., Albert-Schlangen-Strasse 28, D-5012 Bedburg(DE)**

EP O 237 959 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wasserlösliche Mischungen von Fettsäure-Ammonium-Salzen und Polyolfettsäuren bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalzen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung derartiger Mischungen zur Korrosionsinhibition in wässrigen Systemen.

In technischen Prozessen der Bearbeitung von Metallocberflächen, beispielsweise durch Bohren, Schneiden, Walzen oder Schleifen, sowie der Metallreinigung, treten immer wieder Korrosionsprobleme auf. Hier wie auch in technischen Kühlprozessen, die sich in Gegenwart von Wasser oder wasserhaltigen Flüssigkeitsmischungen abspielen, kommen korrosionsgefährdete Metalle, vornehmlich Eisen oder eisenhaltige Legierungen, mit wässrigen technischen Reinigern, Kühlwässern, Kühlschmierstoffen für die Metallbearbeitung etc. in Kontakt und werden unter ungünstigen Bedingungen korrodiert. Dies hat einerseits eine verringerte Lebensdauer der Apparaturen zur Folge, andererseits müssen in Prozessen, in denen die Metallocberflächen anschließend weiterverarbeitet, gegebenenfalls mit korrosionsschützenden Überzügen versehen werden sollen, aufwendige Arbeitsprozesse zwischengeschaltet werden, um die schon korrodierten Metallocberflächen frei von Korrosion für die Folgeprozesse zur Verfügung zu stellen.

Aus der DE-AS 11 49 843 und der EP-PS 0 002 780 sind Aminsalze bzw. Alkanolaminsalze von Malicainsäure und ihren Derivaten als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen bekannt. Derartige Verbindungen weisen je nach Substituenten eine gute bis für die Verwendung in wässrigen Systemen ausreichende Wasserlöslichkeit auf und zeigen eine für die Anwendungszwecke zufriedenstellende Korrosionsschutzwirkung, haben jedoch den Nachteil, daß sie ausgesprochen stark schäumen. Dies wird vor allem dann beobachtet, wenn die entsprechenden Inhibitoren Kühlwässern oder Kühlschmierstoffen zugesetzt werden. Es war daher im Zusammenhang mit derartigen Verbindungen der Zusatz eines Schaumämpfers erforderlich. Zudem zeigte sich, daß derartige Verbindungen mitunter ausgesprochen empfindlich auf Schwankungen in der Wasserhärte reagieren.

Aus der DE-OS 29 43 963 sind Alkanolaminsalze von Alkenylbernsteinsäuren als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen bekannt. In der US-PS 3 374 171 wurden außerdem Aminsalze von Fettsäuren mit 6 bis 9 C-Atomen als wasserlösliche Korrosionsinhibitoren offenbart. Es wurden dabei Fettsäuren wie Capron-, Capryl-, Heptan- und Pelargonsäure mit Alkanolaminen neutralisiert und mit Polyoxyalkylenglykolen vermischt.

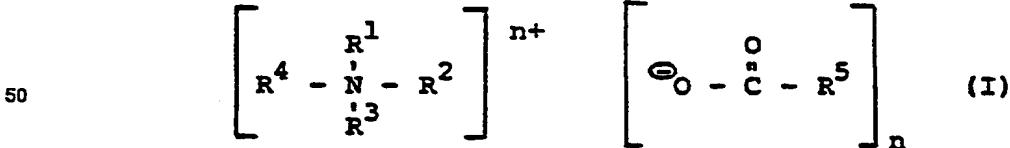
Das Neutralisationsprodukt aus Di-n-butylamin mit einem 1 : 1-Gemisch aus Caprylsäure und Caprinsäure ist im Vergleich zu den mit Alkanolaminen neutralisierten Fettsäuren besser in der korrosionsinhibierenden Wirkung. Nachteilig an diesem Produkt ist jedoch, daß es ausgesprochen unangenehm riecht. Aufgrund der großen Oberflächen, die mit derartigen Korrosionsinhibitoren behandelt werden, kommt es daher zu einer nicht hinnehmbaren Geruchsbelästigung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein wasserlösliches Korrosionsschutzmittel zur Verfügung zu stellen, das auf metallischen Oberflächen aus Eisen oder Eisen enthaltenden Legierungen zu einer guten Korrosionsinhibition führt. Zudem war eine möglichst geringe Schaumneigung und Wasserhärteempfindlichkeit sicherzustellen und außerdem zu gewährleisten, daß aufgrund der in derartigen Mitteln enthaltenen Inhaltsstoffe keine Geruchsbelästigung auftritt.

Die Erfindung betrifft wasserlösliche Mischungen zur Korrosionsinhibition, die

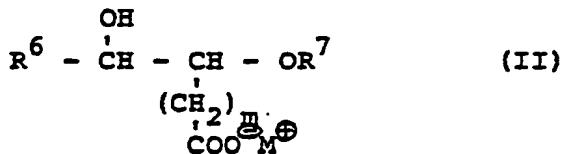
a) ein oder mehrere Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I)

45



55 in der n = 1 oder 2 bedeuten; R¹, R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, unverzweigte oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen, Hydroxyalkylenreste mit 1 bis 6 C-Atomen oder Aminoalkylenreste mit 1 bis 8 C-Atomen stehen und R⁵ für unverzweigte und/oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 10 C-Atomen steht, in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, und

60 b) ein oder mehrere Polyolfettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II)



- 5 in der R⁶ für einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkylenrest mit 1 bis 19 C-Atomen und R⁷ für einen aus einer Di- oder Polyhydroxyverbindung durch Abspaltung einer Hydroxylgruppe entstandenen organischen Rest steht, M[⊕] = H[⊕], Na[⊕], K[⊕] oder ein Ammoniumion [R¹R²R³R⁴N]ⁿ⁺ wie in Formel (I) bedeutet und m ganze Zahlen im Bereich von 0 bis 18 bedeutet, in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, enthalten.
- 10 15 Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung derartiger Mischungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ungesättigte Fettsäuren der allgemeinen Formel (III)
- R⁶ - CH - CH - (CH₂)_m - COOY (III)
- in der R⁶ und m die obigen Bedeutungen haben und Y Wasserstoff ist, oder deren Derivate, in denen Y den Rest eines ein- oder mehrwertigen Alkohols wie z.B. des Glycerins oder Methanols bedeutet, nach an sich bekannten Methoden epoxidiert, das erhaltene Epoxid nach an sich bekannten Methoden mit einer Di- oder Polyhydroxyverbindung der allgemeinen Formel (IV)
- R⁷OH (IV)
- 20 In der R⁷ für einen aus einer Di- oder Polyhydroxyverbindung durch Abspaltung einer Hydroxylgruppe entstandenen organischen Rest steht, umsetzt, gegebenenfalls die Derivate der erhaltenen Polyolfettsäure mit Basen der allgemeinen Formel M[⊕]OH[⊖], in der M[⊕] die oben genannten Bedeutungen hat, oder mit einer Säure verseift und die erhaltene Polyolfettsäure und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II) und gegebenenfalls weitere Polyolfettsäuren der genannten allgemeinen Formel mit einem oder mehreren Ammoniumsalzen von Fettsäuren mit der obigen allgemeinen Formel (I) im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 10 sowie gegebenenfalls mit Wasser mischt.
- 25 30 Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung derartiger wasserlöslicher Mischungen von Fett-säure-Ammonium-Salzen und Polyolfettsäuren und/oder deren Salzen zur Korrosionsinhibition in Bohrölen, Schneidölen, Walzölen, Schließen, Lösungen für die Metallreinigung, Kühlmitteln und Schmiermitteln.
- 35 40 Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen Mischungen zur Korrosionsinhibition enthalten als eine Komponente ein oder mehrere Ammoniumsalze von Fettsäuren der oben genannten allgemeinen Formel (I). In (I) können n 1 oder 2 bedeuten und einer oder mehrere der Reste R¹, R², R³ und R⁴ gleich sein oder auch alle Reste voneinander verschieden sein. Sie können dabei für Wasserstoff und unverzweigte oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen, Hydroxyalkylenreste mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylenrest oder - mit n = 2 - für Aminoalkylenreste mit 1 bis 8 C-Atomen stehen. Als Alkylreste kommen damit die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert-Butyl, sowie n-Pentyl oder n-Hexyl sowie deren verzweigte Isomere in Frage. Geeignete Hydroxyalkylenreste sind Hydroxymethylenoder Hydroxyethylenreste oder deren höhere Homologe mit 3 bis 6 C-Atomen im Alkylenrest. Als Aminoalkylenreste lassen sich entsprechend Aminomethylen-, Aminoethylen- oder Aminopropylenenreste oder deren höhere Homologe mit 4 bis 8 C-Atomen bzw. entsprechende, am N-Atom mit C₁₋₃-Alkylgruppen substituierte Aminoalkylenreste nennen.
- 45 Bevorzugt werden Verbindungen (I) mit n = 1, in denen ein Rest im Ammoniumkation für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen und die restlichen Reste für Wasserstoff stehen, oder Verbindungen (I), in denen zwei dieser Reste für eine Alkylgruppe mit 3 oder 4 C-Atomen und die beiden anderen Reste für Wasserstoff stehen. Bevorzugt sind ferner Verbindungen (I) mit n = 2, in denen einer der Reste im Ammoniumkation einen Aminoalkylenrest gemäß der vorstehenden Definition bedeutet und die somit zwei kationische N-Atome aufweisen; einer der anderen Reste steht für einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen, die restlichen beiden Reste für Wasserstoff.
- 50 55 Besonders bewährt haben sich Ammoniumsalze (I) mit Ammoniumkationen, in denen zwei Reste für eine n-Butylgruppe und die beiden anderen Reste für Wasserstoff stehen, sowie solche Ammoniumsalze (I), in denen das Ammoniumkation für [N,N-Dimethylpropylendiamin-1,3]²⁺ steht.
- Der Rest R⁵ in der allgemeinen Formel (I) steht für unverzweigte und/oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 10 C-Atomen. Als Reste R⁵ kommen insbesondere i-Heptyl, i/n-Octyl, i-Nonyl oder n-Decyl in Frage. Die Ammoniumsalze (I) stammen damit beispielsweise von Caprylsäure, Isononansäure oder Caprinsäure.
- 60 65 Bevorzugt werden als Ammoniumsalzkomponente Mischungen von Ammoniumsalzen zweier Fettsäuren, die jeweils die allgemeine Formel (I) aufweisen, angesehen. Es haben sich insbesondere Mischungen zweier Ammoniumsalze im Gewichtsverhältnis 1 : 1 bewährt. Als besonders vorteilhaft erwiesen sich Mischungen von Ammoniumsalzen (I), die aus der Neutralisation eines Gemisches von 50 % Caprilsäure und 50 % Caprinsäure mit Aminen mit 1 bis 8 C-Atomen entstehen, wie beispielsweise mit Di-n-butylamin,

N,N-Dimethylpropylendiamin-(1,3) oder 2-Amino-2-methylpropanol-1.

Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen Mischungen enthalten eines oder mehrere der Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I) in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Mischungen. Als bevorzugt sind dabei Mengen im Bereich von 10 bis 50 Gew.-% anzusehen.

Als weitere Komponente sind in den erfindungsgemäßen wasserlöslichen Mischungen eine oder mehrere Polyol fettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II) enthalten. In der allgemeinen Formel (II) steht R⁶ für einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkylenrest mit 1 bis 19 C-Atomen. Es kommen also die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert-Butyl sowie n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl oder n-Nonadecyl sowie die verzweigten Isomere der genannten Alkylen- bzw. Alkyreste in Frage. Bevorzugt werden dabei Alkyreste, deren Kohlenstoffzahl im Bereich von 8 bis 15 liegt.

In der genannten allgemeinen Formel (II) steht m für ganze Zahlen im Bereich von 0 bis 18, bevorzugt im Bereich von 8 bis 14. In der Praxis haben sich Verbindungen der Allgemeinen Formel (II) besonders bewährt, in denen der Rest R⁶ für n-Octyl und m für 7 steht.

In der allgemeinen Formel (II) steht R⁷ für einen organischen Rest, der formal aus einer Di- oder Polyhydroxyverbindung durch Abspaltung einer Hydroxylgruppe entstanden ist. Als Di- oder Polyhydroxyverbindungen haben sich dabei die Verbindungen aus der folgenden Gruppe besonders bewährt:

15 Ethyenglykol

Glycerin

Diglycerin

Propylenglykol

Diethyenglykol

20 Dipropylen glykol

Trimethylolethan

Trimethylolpropan

Neopentylglykol

Pentaerythrit

30 Dipentaerythrit

Sorbit

Sorbitan

Diethanolamin

Triethanolamin

35

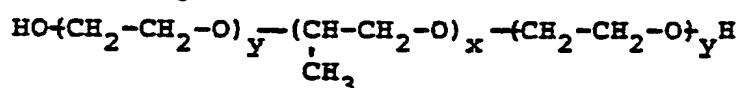
Polyethylen glykol (H-OCH₂-CH₂-O)n OH mit n = 1 - 10)

Polypropylene glykol (H-CH(CH₃)₂-O)n OH mit n = 1 - 10)

40

Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymere, d.h.

Verbindungen der Formel

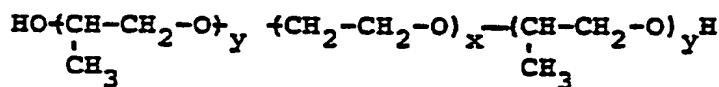


50

mit x + y = 2 - 10 und

Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere, d.h.

Verbindungen der Formel



mit x + y = 2 - 10

60

Der Alkoxyrest R⁷O- in der allgemeinen Formel (II) entsteht dabei im Zuge des nachfolgend beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens, in dem Di- oder Polyhydroxyverbindungen der Formel (IV) an ein Epoxid einer ungesättigten Carbonsäure(III) addiert werden.

65

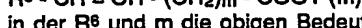
Unter die Produkte der Formel (II) fallen auch Gemische von Verbindungen, in denen zwei oder mehr

Fettsäuremoleküle durch eine Di- oder Polyhydroxyverbindung der Formel (IV) miteinander verknüpft sind.

Statt der Polyolfettsäuren der oben angegebenen allgemeinen Formel (II), in denen M[⊕] jeweils für H[⊕] steht, sind auch deren wasserlösliche Salze verwendbar. Als solche sind bevorzugt Alkalimetallsalze, z.B. Natrium- und/oder Kaliumsalze, in denen M[⊕] für Na[⊕] bzw. K[⊕] steht, zu nennen. Mit Vorteil lassen sich auch Salze (II) verwenden, in denen M[⊕] für ein Ammoniumkation [R¹R²R³R⁴N]ⁿ⁺ steht, wobei R¹, R², R³, und R⁴ sowie n die oben angegebenen Bedeutungen haben.

In den erfindungsgemäßen wasserlöslichen Mischungen zur Korrosionshemmung können ein oder mehrere Polyolfettsäuren oder deren Salze der allgemeinen Formel (II) enthalten sein. Die Gesamtmenge der genannten Verbindungen (II) liegen dabei im Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischungen, bevorzugt im Bereich von 50 bis 90 Gew.-%.

Das Verfahren zur Herstellung derartiger wasserlöslicher Mischungen zur Korrosionshemmung kann als an sich bekannt bezeichnet werden. Die Polyolfettsäuren der allgemeinen Formel (II) werden dann im wesentlichen nach dem in der DE-OS 33 18 596 beschriebenen Verfahren hergestellt. Dies besteht darin, daß man ungesättigte Fettsäuren der allgemeinen Formel (III)



in der R⁶ und m die obigen Bedeutungen haben und Y Wasserstoff ist, oder deren Derivate, in denen Y den Rest eines ein- oder mehrwertigen Alkohols wie z.B. des Glycerins oder Methanols bedeutet, nach an sich bekannten Methoden epoxidiert. Dies kann beispielsweise unter Verwendung von Peroxycarbonylsäuren nach an sich bekannten Methoden geschehen. Die Epoxidation liefert dabei Epoxide, in denen der Oxiranring die Position im Molekül einnimmt, die im Edukt durch die mit der Doppelbindung verbundenen Kohlenstoffatome vorgegeben ist. Das erhaltene Epoxid wird dann nach ebenfalls an sich bekannten Methoden mit einer Di- oder Polyhydroxyverbindung der allgemeinen Formel (IV)



umgesetzt, in der R⁷ die obigen Bedeutungen hat. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, daß die Epoxide unter Säurekatalyse mit einem Überschuß der genannten Di- oder Polynydroxyverbindung (IV) umgesetzt werden, wobei sich der Oxiranring öffnet und der Epoxidsauerstoff zur Hydroxygruppe wird und das benachbarte Kohlenstoffatom den Alkoxyrest -OR⁷ der zur Ringöffnung verwendeten Di- oder Polyhydroxyverbindung trägt. Gegebenenfalls wird bei der Umsetzung mit der Di- oder Polyhydroxyverbindung (IV) auch die freie Carboxylgruppe verestert bzw. die mit dem Rest Y veresterte endständige Gruppe -COOY in der allgemeinen Formel (III) umgesetzt. Gewünschtenfalls werden dann die Derivate der erhaltenen Polyolfettsäuren, deren Carboxylgruppe regelmäßig verestert ist, mit Basen der allgemeinen Formel M[⊕]OH, in der M[⊕] die oben genannten Bedeutungen von Na[⊕], K[⊕], [R¹R²R³R⁴N]ⁿ⁺ usw. hat, oder mit einer Säure verseift. Dabei werden dann die freien Polyolfettsäuren der allgemeinen Formel (II), in der M[⊕] für das Wasserstoffion steht, oder deren Salze der Formel (II), in der M[⊕] für ein Alkalimetallkation wie Na[⊕] oder K[⊕] oder für ein Ammonium [R¹R²R³R⁴N]ⁿ⁺ mit den oben angegebenen Bedeutungen für R¹, R², R³ und R⁴ sowie n steht, gebildet.

Unter den Begriff der ungesättigten Fettsäuren der allgemeinen Formel (III) bzw. der Di- oder Polyhydroxyverbindungen der Formel (IV) fallen auch ungesättigte Fettsäuren mit mehr als einer Doppelbindung bzw. Di- oder Polyhydroxyverbindungen, wie sie allgemein aus technisch verfügbaren Ölen und Fetten, wie z.B. Sojaöl, Leinöl, Rüböl etc., erhältlich sind.

Die auf diesem Wege erhaltene Polyolfettsäure oder deren Salze der allgemeinen Formel (II) wird dann gewünschtenfalls mit weiteren Polyolfettsäuren der genannten allgemeinen Formel sowie mit einem oder mehreren Ammoniumsalzen von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I) im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 10, bevorzugt 3 : 1, sowie gegebenenfalls mit Wasser vermischt.

Die auf diesem Wege erhaltenen erfindungsgemäßen wasserlöslichen Mischungen sind hervorragend geeignet als Mittel zur Korrosionshemmung in Bohrölen, Schneidölen, Walzölen, Schleifölen, Lösungen für die Metallreinigung, Kühlmitteln und Schmiermitteln. Überraschend in der Verwendung derartiger Mischungen ist, daß Polyolfettsäuren und deren Salze der allgemeinen Formel (II) als solche keinerlei korrosionshemmende Eigenschaften aufweisen. Die genannten Verbindungen wirken jedoch in Kombination mit den Ammoniumsalzen von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I) insofern stark synergistisch, als sie deren Vermögen deutlich steigern, die Korrosion auf Metallocberflächen zu hemmen. So ist es beispielsweise möglich, die Konzentration der Ammoniumsalze von Fettsäuren, die als solche - wie aus dem Stand der Technik bekannt - schon korrosionshemmende Eigenschaften aufweisen, um bis zu 50 % zu reduzieren, ohne daß dabei eine Verschlechterung des Korrosionsschutzes eintritt. Es ist weiterhin als Vorteil der erfindungsgemäßen wasserlöslichen Mischungen anzusehen, daß sie eine ausgeprägte Schaumarmut aufweisen und zudem die bei der alleinigen Verwendung der Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I) beanstandete Geruchsbelästigung nicht auftritt. Zudem sind die erfindungsgemäßen Mischungen auch in ausgesprochen hartem Wasser ausgezeichnet löslich. Auch diese Eigenschaft wird in Mischungen, die neben ein oder mehreren Ammoniumsalzen von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I) auch eine oder mehrere Polyolfettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II) enthalten, deutlich verbessert.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

5 Herstellung des Kaliumsalzes einer Polyolfettsäure der allgemeinen Formel (II) ($R^6 = n\text{-Octyl}$, $m = 7$, $R^7 = 2.2\text{-Bis(hydroxymethyl)-butyl}$, $M^\ominus = K^\ominus$)

10 670 g 1.1.1-Tris-(hydroxymethyl)-propan (Trimethylopropan), 1,5 g Schwefelsäure und 1175 g epoxydiertes Sojaöl wurden 1,5 h lang unter Rühren auf 100°C erwärmt. Nach Abkühlen auf 50°C wurde eine wässrige Lösung von 247 g KOH in 623 g Wasser zugesetzt und das Reaktionsgemisch weiter 3 h lang auf 100°C erhitzt. Man erhält auf diese Weise eine 80 %ige wässrige Lösung des Kaliumsalzes der Polyolfettsäure (II) ($R^6 = n\text{-Octyl}$, $m = 7$, $R^7 = 2.2\text{-Bis(hydroxymethyl)-butyl}$, $M^\ominus = K^\ominus$).

15 Beispiel 2

20 Herstellung des Kaliumsalzes der Polyolfettsäure (II) mit $R^6 = n\text{-Octyl}$, $m = 7$, $R^7 = 2.3\text{-Dihydroxypropyl}$, $M^\ominus = K^\ominus$.

25 920 g Glycerin, 3,5 g Schwefelsäure und 1758 g epoxydierter Ölsäuremethylester wurden unter Rühren 2 h lang auf 100°C erhitzt. Nach Abkühlung auf 50°C wurde das heterogene Reaktionsgemisch mit 30 %iger methanolischer Natriummethylatlösung neutralisiert, die Glycerinphase abgetrennt und die verbleibende Phase bei 200°C und einem Druck von 0,01 mbar von ca. 200 g flüchtigen Anteilen befreit. Der Destillationsrückstand bestand aus einem hellgelben Öl.

30 712 g dieses Öls wurden mit einer Lösung von 80 g NaOH in 453 g Wasser bei 100°C 3 h lang erhitzt. Nach Abkühlen auf 70°C wurde das Reaktionsgemisch mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt, die wässrige Phase abgetrennt und die organische Phase mit auf 60°C erwärmtem Wasser gewaschen. Auf diese Weise wird eine Polyolfettsäure (II) ($R^6 = n\text{-Octyl}$, $m = 7$, $R^7 = 2.3\text{-Dihydroxypropyl}$, $M^\ominus = H^\ominus$) erhalten. 69,3 g dieser Polyolfettsäure werden mit 16,8 g einer 50 %igen wässrigen Kaliumhydroxidlösung neutralisiert und mit 63,9 g deionisiertem Wasser verdünnt.

Beispiel 3

35 Herstellung einer korrosionsinhibierenden Mischung.

53 g des Neutralisationsproduktes eines Gemisches aus 50 Gew.-% Caprylsäure und 50 Gew.-% Caprinsäure mit Di-n-butylamin wurden mit 100 g des Produktes aus Beispiel 1 und 60 g Wasser vermischt.

40 Beispiel 4

Herstellung einer weiteren korrosionsinhibierenden Mischung.

45 50 g des Neutralisationsprodukts eines Gemisches aus 50 Gew.-% Caprylsäure und 50 Gew.-% Caprinsäure mit Di-n-butylamin wurden mit 150 g des Produktes aus Beispiel 2 vermischt.

Beispiel 5

50 250 g Trimethylopropan, 0,56 g konzentrierte Schwefelsäure und 439 g epoxidiertes Sojaöl wurden unter Rühren 1,5 h auf 100°C erhitzt. Nach Abkühlung auf 90°C wurde das Reaktionsgemisch mit 75 ml einer 50 %igen wässrigen Natriumhydroxidlösung versetzt und 3 h bei 100°C verseift. Nach abermaligem Abkühlen auf 90°C wurde das Reaktionsgemisch mit 500 g 30 %iger wässriger Phosphorsäure auf pH 2 eingestellt, die wässrige Phase abgetrennt und die verbleibende organische Phase mit 2 x 40 ml Wasser gewaschen. Die auf diese Weise erhaltenen 622 g Polyolfettsäure wurden mit 131 g Diethanolamin neutralisiert. Das Produkt wurde anschließend mit 653,6 g deionisiertem Wasser verdünnt.

Beispiel 6

60 150 g der nach Beispiel 5 hergestellten Substanz wurden vermischt mit 50 g des Neutralisats aus 50 Gew.-% Caprylsäure und 50 Gew.-% Caprinsäure mit Di-n-butylamin.

Beispiel 7

Korrosionstest nach DIN 51360.

5 Die Mischungen aus den Beispielen 3 und 4 wurden in Konzentrationen von 0,5 und 1 Gew.-%, angegeben als Ammoniumsalz-Polyolfettsäure-Mischung in der Gesamtmenge Wasser, in Wasser unterschiedlicher Härte gegeben, vollständig gelöst und im Korrosionstest nach DIN 51360 auf die korrosionsinhibierende Wirkung überprüft. Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

10 Als Vergleich wurde das kommerziell erhältliche Aminsalz eines 1 : 1-Gemisches aus Caprylsäure und Caprinsäure mit Di-n-butylamin, nachstehend als "Vergleichssubstanz" bezeichnet, herangezogen. Dessen Konzentration in der Anwendungslösung betrug 1 bzw. 2 Gew.-%.

Die Bewertung der Korrosion auf den getesteten Blechen erfolgte nach folgender Skala:

- 15 0 = keine Korrosion,
 1 = Spuren von Korrosion,
 2 = leichte Korrosion,
 3 = mäßige Korrosion,
 4 = starke Korrosion.

20 Tabelle I

Korrosionsinhibierende Wirkung von Mischungen gemäß der Erfindung im Vergleich zu einem bekannten Inhibitor.

	Prod. aus Beispiel	Konzentration (%)	Wasserhärte (°dH)				
			0	5	10	15	20
30	3	0,5	1	3	4	4	4
		1,0	0	0	0	0	1
35	4	0,5	3	4	4	4	4
		1,0	0	0	0	1	1
40	6	0,5	0	2	3	3	4
		1,0	0	0	0	0	0
45	Vergleichs- substanz	1,0	1	3	4	4	4
		2,0	0	0	1	1-2	2

* bezogen auf den Gehalt an 1 : 1 Gemisch aus Capryl- und Caprinsäure mit Di-n-butylamin.

55 Ergebnis:

Bei einer Konzentration von 1 Gew.-% sind selbst in sehr hartem Wasser die Ergebnisse für die Korrosionsinhibition bei den erfindungsgemäßen Produkten der Beispiele 3 und 4 deutlich besser als für die Vergleichssubstanz. Mit der Vergleichssubstanz vergleichbare Ergebnisse der Korrosionsinhibition werden bei auf die Hälfte reduzierter Einsatzmenge der erfindungsgemäßen Mischungen erzielt.

60 Beispiel 8

65 Schaumtest.

Testmethode: 50 ml einer 3 % der erfindungsgemäßen Mischungen enthaltenden Prüflösung wurden in einem 100 ml Meßzylinder zehnmal geschüttelt und das Schaumvolumen in ml sowie die Schaumzerfallzeit in min gemessen. Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen. Als Vergleichssubstanz wurde wieder das Neutralisationsprodukt einer 1 : 1-Mischung von Caprylsäure und Caprinsäure mit Di-n-butylamin herangezogen.

Tabelle 2

Schaumtest von Mischungen gemäß der Erfindung im Vergleich zu einem bekannten Inhibitor
 10 (1. Zahl: Schaumvolumen (ml);
 1. Zahl: Schaumzerfallzeit (min)).

	Prod. aus Bsp.	Konz.* (%)	Wasserhärte (°dH)				
			0 **	5 **	10 **	15 **	20 **
20	Vergl.-Substanz	2	4/60	3/60	3/60	9/60	2/60
25	3	1	0/35	0/2	0/4	0/8	0/9
25	4	1	0/60	0/30	0/3	0/40	2/60
30	6	1	4/3	2/20	2/1	3/2	2/2

* bezogen auf den Gehalt an 1 : 1 Gemisch aus Capryl- und Caprinsäure mit Di-n-butylamin.

** erste Zahl = Schaumvolumen (in ml)

zweite Zahl = Schaumzerfallzeit (in min)

40

Ergebnis:

45 Sowohl das Produkt nach Beispiel 4 als auch das nach Beispiel 3 zeigt im Vergleich zur Vergleichsstanz einen für Aminseifen überraschend schnellen Schaumzerfall. Die Polyolettsäure in der erfindungsgemäßen Mischung wirkt also bei den genannten Produkten synergistisch in Bezug auf den Schaumzerfall.

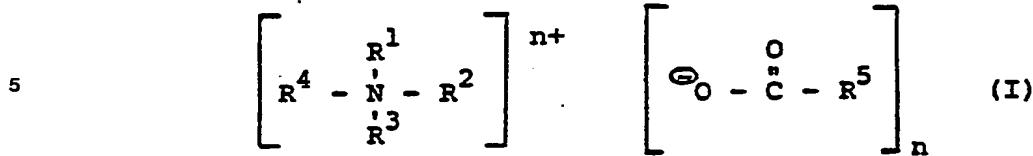
Zudem wurde gefunden, daß die Produkte nach den Beispielen 3 und 4 in der Geruchsbelästigung dem Vergleichsprodukt deutlich überlegen sind: Während das Vergleichsprodukt ausgesprochen unangenehm riecht, ist eine Geruchsbelästigung bei den Produkten nach den Beispielen 3 und 4 nicht festzustellen.

Patentansprüche

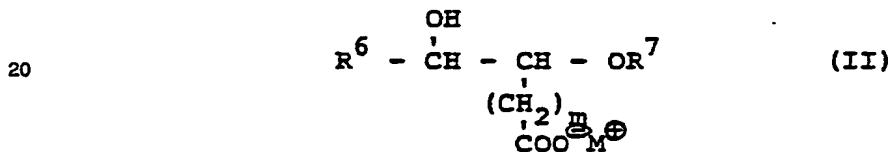
- 55 1. Wasserlösliche Mischungen zur Korrosionsinhibitierung, enthaltend
 (a) ein oder mehrere Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I)

60

65



- 10 in der $n = 1$ oder 2 bedeuten; R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, unverzweigte oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen, Hydroxyalkylenreste mit 1 bis 6 C-Atomen oder Aminoalkylenreste mit 1 bis 8 C-Atomen stehen und R^5 für unverzweigte und/oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 10 C-Atomen steht, in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, und
- 15 (b) ein oder mehrere Polyolfettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II)



- 25 in der R^6 für einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkylenrest mit 1 bis 19 C-Atomen und R^7 für einen aus einer Di- oder Polyhydroxyverbindung durch Abspaltung einer Hydroxylgruppe entstandenen organischen Rest steht, $M^+ = H^+$, Na^+ , K^+ oder ein Ammoniumion $[R^1R^2R^3R^4N]^{n+}$ wie in Formel (I) bedeutet und m ganze Zahlen im Bereich von 0 bis 18 bedeutet, in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.
- 30 2. Wasserlösliche Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend ein oder mehrere Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I), in der $n = 1$ und einer der Reste R^1 bis R^4 für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen steht und die anderen Reste für Wasserstoff stehen.
- 35 3. Wasserlösliche Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend ein oder mehrere Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I), in der $n = 1$ und zwei der Reste R^1 bis R^4 für Alkylreste mit 3 oder 4 C-Atomen und die anderen Reste für Wasserstoff stehen.
- 40 4. Wasserlösliche Mischungen nach Anspruch 3, enthaltend ein oder mehrere Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I), in der $n = 1$ und zwei der Reste R^1 bis R^4 für n-Butyl stehen.
- 45 5. Wasserlösliche Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend ein oder mehrere Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I), in der $n = 2$ und das Ammoniumkation $[R^1R^2R^3R^4N]^{n+}$ für [N-N-Dimethylpropylendiamin-1,3] $^{2+}$ stehen.
- 50 6. Wasserlösliche Mischungen nach Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend ein oder mehrere Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I), in der R^5 für i-Heptyl, i/n-Octyl, i-Nonyl oder n-Decyl steht.
7. Wasserlösliche Mischungen nach Ansprüchen 1 bis 6, enthaltend zwei Ammoniumsalze je einer Fettsäure mit der allgemeinen Formel (I), im Gewichtsverhältnis $1 : 1$.
8. Wasserlösliche Mischungen nach Anspruch 7, enthaltend eine $1 : 1$ -Mischung eines Neutralisationsproduktes aus Caprylsäure und Di-n-butylamin sowie Caprinsäure und Di-n-butylamin.
9. Mischungen nach Ansprüchen 1 bis 8, enthaltend ein oder mehrere Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I) in Mengen von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.
10. Wasserlösliche Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend ein oder mehrere Polyolfettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II), in der R^6 für einen geradkettigen Alkylrest mit 8 bis 15 C-Atomen steht.
11. Wasserlösliche Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend ein oder mehrere Polyolfettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II), in der m für 8 bis 14 steht.
12. Wasserlösliche Mischungen nach Ansprüchen 10 und 11, enthaltend ein oder mehrere Polyolfettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II), in der R^6 für n-Octyl und m für die Zahl 7 steht.
13. Wasserlösliche Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend ein oder mehrere Polyolfettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II), in der R^7 für einen organischen Rest steht, der durch Abspaltung einer Hydroxylgruppe aus einer der Verbindungen der folgenden Gruppe entstanden ist:
Ethenglykol
Glycerin
Diglycerin
Propylenglykol

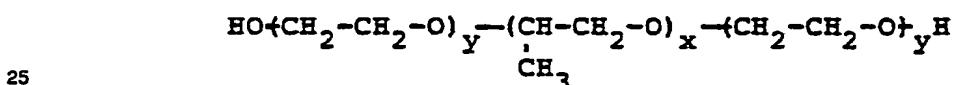
5 Diethylen glykol
 Dipropylenglykol
 Trimethylethan
 Trimethylolpropan
 Neopentylglykol
 Pentaerythrit
 Dipentaerythrit
 Sorbit
 Sorbitan
 10 Diethanolamin
 Triethanolamin

15 Polyethylen glykol ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$ mit $n = 1 - 10$)

20 Polypropylenglykol ($\text{HO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$ mit $n = 1 - 10$)

25 Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymere, d.h.

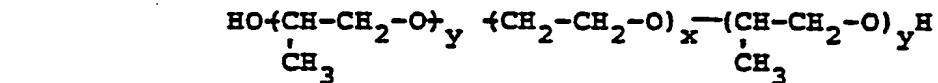
30 Verbindungen der Formel



35 mit $x + y = 2 - 10$ und

40 Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere, d.h.

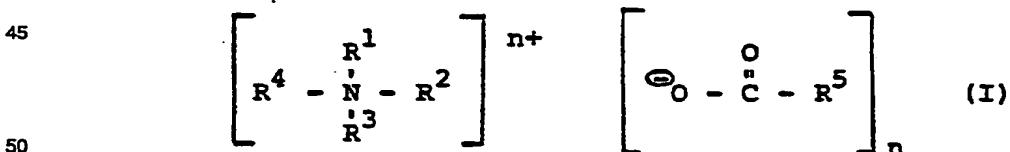
45 Verbindungen der Formel



50 mit $x + y = 2 - 10$

14. Wasserlösliche Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend ein oder mehrere Polyolfettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II) in Mengen von 50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

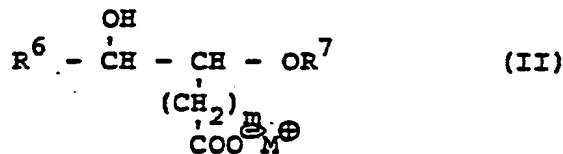
15. Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Mischungen zur Korrosionsinhibition, enthaltend ein oder mehrere Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I)



55 In der $n = 1$ oder 2 bedeuten und $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^4 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, unverzweigte oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen, Hydroxyalkylenreste mit 1 bis 6 C-Atomen oder Aminoalkylenreste mit 1 bis 8 C-Atomen stehen und R^5 für unverzweigte Alkylreste mit 6 bis 10 C-Atomen steht, in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, und ein oder mehrere Polyolfettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II)

60

65

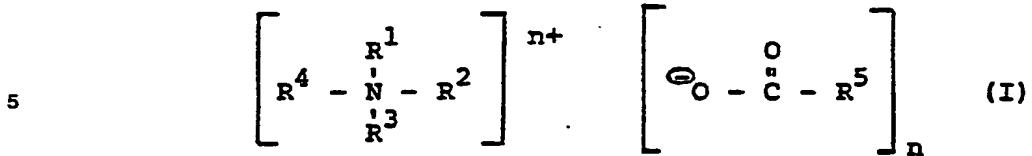


- 10 in der R⁶ für einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkylenrest mit 1 bis 19 C-Atomen und R⁷ für einen aus einer Di- oder Polyhydroxyverbindung durch Abspaltung einer Hydroxylgruppe entstandenen organischen Rest steht, M[⊕] = H[⊕], Na[⊕], K[⊕] oder ein Ammoniumion [R¹R²R³R⁴N]ⁿ⁺ wie in Formel (I) bedeutet und m ganze Zahlen im Bereich von 0 bis 18 bedeutet, in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, dadurch gekennzeichnet, daß man
- (a) ungesättigte Fettsäuren der allgemeine Formel (III)
- 15 R⁶ - CH - CH - (CH₂)_m - COOY (III)
In der R⁶ und m die obigen Bedeutungen haben und Y Wasserstoff ist, oder deren Derivate, in denen Y den Rest eines ein- oder mehrwertigen Alkohols wie z.B. des Glycerins oder Methanols bedeutet, nach an sich bekannten Methoden epoxidiert,
- 20 (b) das erhaltene Epoxid nach an sich bekannten Methoden mit einer Di- oder Polyhydroxyverbindung der allgemeinen Formel (IV)
R⁷OH (IV)
in der R⁷ für einen aus einer Di- oder Polyhydroxyverbindung durch Abspaltung einer Hydroxylgruppe entstandenen organischen Rest steht, umsetzt, gegebenenfalls
- 25 (c) die Derivate der erhaltenen Polyolfettsäure mit Basen der allgemeinen Formel M[⊕]OH[⊖], in der M[⊕] die oben genannten Bedeutungen hat, oder mit einer Säure verseift, und
(d) die erhaltenen Polyolfettsäure und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II) und gegebenenfalls weitere Polyolfettsäuren der genannten allgemeinen Formel mit einem oder mehreren Ammoniumsalzen von Fettsäuren mit der obigen allgemeinen Formel (I), in der R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und n die oben angegebene Bedeutung haben, im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 10 mischt.
- 30 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fettsäure der allgemeinen Formel (III) Ölsäure verwendet.
17. Verfahren nach Ansprüchen 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, daß man als Di- oder Polyhydroxyverbindung der allgemeinen Formel (IV) eine Verbindung aus der Gruppe Ethylenglykol, Glycerin, Diglycerin, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Trimethylethan, Trimethylopropan, Neopentylglykol, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Sorbit, Sorbitan, Diethanolamin, Triethanolamin, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol sowie Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymere und Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere verwendet.
- 35 18. Verfahren nach Ansprüchen 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ammoniumsalzkomponente Mischungen von Ammoniumsalzen mehrerer Fettsäuren verwendet.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ammoniumsalzkomponente eine Mischung des Neutralisationsproduktes von Capronsäure mit Di-n-Butylamin und Caprinsäure mit Di-n-butylamin im Gewichtsverhältnis 1 : 1 verwendet.
- 40 20. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ammoniumsalzkomponente eine Mischung des Neutralisationsproduktes von Capronsäure mit N,N-Dimethylpropylendiamin-1,3 und Caprinsäure mit N,N-Dimethylpropylendiamin-1,3 im Gewichtsverhältnis 1 : 1 verwendet.
- 45 21. Verfahren nach Ansprüchen 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I) und ein oder mehrere Polyolfettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II) im Gewichtsverhältnis 1 : 3 miteinander mischt und gegebenenfalls Wasser zusetzt.
- 50 22. Verwendung von wasserlöslichen Mischungen nach Ansprüchen 1 bis 14 zur Korrosionsinhibition in Bohrölen, Schneidölen, Walzölen, Schleifölen, Lösungen für die Metallreinigung, Kühlmitteln und Schmiermitteln.

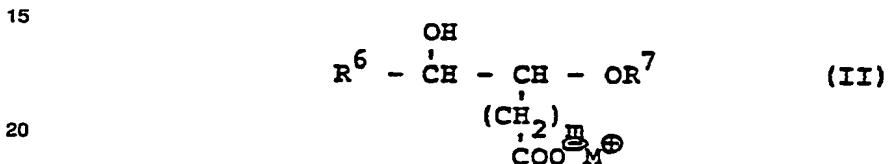
55 **Claims**

1. Water-soluble corrosion-inhibiting mixtures containing
a) one or more ammonium salts of fatty acids corresponding to the following general formula

60



10 In which n = 1 or 2 while R¹, R², R³ and R⁴ may be the same or different and represent hydrogen, unbranched or branched C₁-₆ alkyl groups, C₁-₆ hydroxyalkylene groups or C₁-₆ aminoalkylene groups and R⁵ represents unbranched and/or branched C₆-₁₀ alkyl groups, in quantities of from 10 to 90% by weight, based on the mixture as a whole and
b) one or more polyol fatty acids and/or salts thereof corresponding to the following general formula



25 in which R⁶ is a straight-chain or branched C₁-₁₈ alkyl or alkenylene group and R⁷ is an organic residue formed from a dihydroxy or polyhydroxy compound by elimination of a hydroxyl group, M⁺ = H⁺, Na⁺, K⁺ or an ammonium ion [R¹R²R³R⁴N]ⁿ⁺, as in formula (I), and m is an integer of from 0 to 18, in quantities of from 10 to 90% by weight, based on the total weight of the mixture.

30 2. Water-soluble mixtures as claimed in claim 1 containing one or more ammonium salts of fatty acids corresponding to general formula (I), in which n = 1 and one of the substituents R¹ to R⁴ is a C₁-₆ alkyl group while the other substituents represent hydrogen.

35 3. Water-soluble mixtures as claimed in claim 1 containing one or more ammonium salts of fatty acids corresponding to general formula (I), in which n = 1 and two of the substituents R¹ to R⁴ represent C₃ or C₄ alkyl groups while the other substituents represent hydrogen.

40 4. Water-soluble mixtures as claimed in claim 3, containing one or more ammonium salts of fatty acids corresponding to general formula (I), in which n = 1 and two of the substituents R¹ to R⁴ represent n-butyl.

45 5. Water-soluble mixtures as claimed in claim 1, containing one or more ammonium salts of fatty acids corresponding to general formula (I), in which n = 2 and the ammonium cation [R¹R²R³R⁴N]ⁿ⁺ represents [N,N-dimethyl-1,3-propylenediamine]²⁺.

6. Water-soluble mixtures as claimed in claims 1 to 5 containing one or more ammonium salts of fatty acids corresponding to general formula (I), in which R⁵ represents i-heptyl, i-n-octyl, i-nonyl or n-decyl.

7. Water-soluble mixtures as claimed in claims 1 to 6 containing two ammonium salts each of a fatty acid corresponding to general formula (I) in a ratio by weight of 1:1.

8. Water-soluble mixtures as claimed in claim 7 containing a 1:1 mixture of a neutralization product of caprylic acid and di-n-butylamine and also capric acid and di-n-butylamine.

9. Mixtures as claimed in claims 1 to 8 containing one or more ammonium salts of fatty acids corresponding to general formula (I) in quantities of from 10 to 50% by weight, based on the total weight of the mixture.

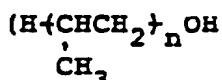
10. Water-soluble mixtures as claimed in claim 1 containing one or more polyol fatty acids and/or salts thereof corresponding to general formula (II), in which R⁶ is a straight-chain C₆-₁₅ alkyl group.

11. Water-soluble mixtures as claimed in claim 1 containing one or more polyol fatty acids and/or salts thereof corresponding to general formula (II), in which m = 8 to 14.

12. Water-soluble mixtures as claimed in claims 10 and 11 containing one or more polyol fatty acids and/or salts thereof corresponding to general formula (II), in which R⁶ is n-octyl and m is the number 7.

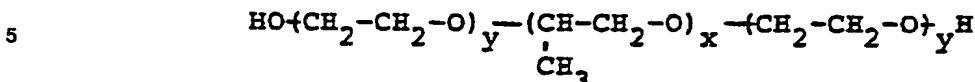
13. Water-soluble mixtures as claimed in claim 1 containing one or more polyol fatty acids and/or salts thereof corresponding to general formula (II) in which R⁷ is an organic residue formed by elimination of a hydroxyl group from one of the following compounds: ethylene glycol, glycerol, diglycerol, propylene glycol, diethylene glycol, dipropylene glycol, trimethylol ethane, trimethylol propane, neopentyl glycol, pentaerythritol, dipentaerythritol, sorbitol, sorbitan, diethanolamine, triethanolamine, polyethylene glycol (H-(OCH₂CH₂)_nOH with n = 1-10),

polypropylene glycol

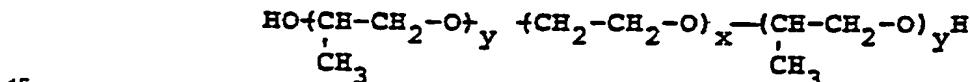


with $n = 1-10$,

propylene oxide-ethylene oxide block polymers, i.e. compounds corresponding to the formula



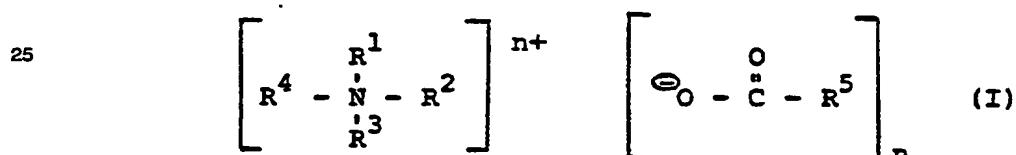
10 with $x+y = 2-10$ and ethylene oxide-propylene oxide block polymers, i.e. compounds corresponding to the formula



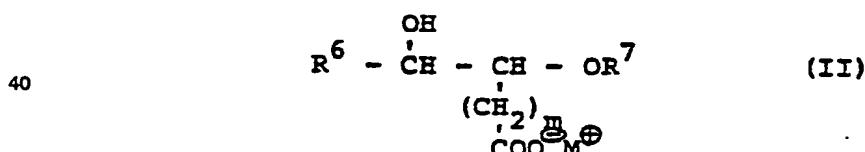
with $x+y = 2-10$.

14. Water-soluble mixtures as claimed in claim 1 containing one or more polyol fatty acids and/or salts thereof corresponding to general formula (II) in quantities of from 50 to 90% by weight, based on the total weight of the mixture.

20 15. A process for the preparation of water-soluble corrosion-inhibiting mixtures containing one or more ammonium salts of fatty acids corresponding to the following general formula

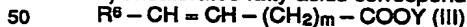


30 in which $n = 1$ or 2 while R^1 , R^2 , R^3 and R^4 may be the same or different and represent hydrogen, unbranched or branched C_{1-6} alkyl groups, C_{1-6} hydroxyalkylene groups or C_{1-8} aminoalkylene groups and R^5 represents unbranched C_{6-10} alkyl groups, in quantities of from 10 to 90% by weight, based on the total weight of the mixture and one or more polyol fatty acids and/or salts thereof corresponding to the following general formula



45 in which R^6 is a straight-chain or branched C_{1-19} alkyl or alkenylene group and R^7 is an organic residue formed from a dihydroxy or polyhydroxy compound by elimination of a hydroxyl group, $\text{M}^\oplus = \text{H}^\oplus$, Na^\oplus , K^\oplus or an ammonium ion $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}]^\oplus$, as in formula (I), and m is an integer of from 0 to 18, in quantities of from 10 to 90% by weight, based on the total weight of the mixture, characterized in that

50 a) unsaturated fatty acids corresponding to the following general formula



55 in which R^6 and m are as defined above and Y is hydrogen, or derivatives thereof, in which Y is the residue of a monohydric or polyhydric alcohol, such as glycerol or methanol for example, are epoxidized by methods known per se,

55 b) the epoxide obtained is reacted by methods known per se with a dihydroxy or polyhydroxy compound corresponding to the following general formula



60 in which R^7 represents an organic residue formed from a dihydroxy or polyhydroxy compound by elimination of a hydroxyl group,

60 c) optionally, the derivatives of the polyol fatty acid obtained are saponified with bases corresponding to the following general formula $\text{M}^\oplus\text{OH}^\ominus$, in which M^\oplus is as defined above, or with an acid and

65 d) the polyol fatty acid obtained and/or its salts corresponding to general formula (II) and, optionally, other polyol fatty acids corresponding to the above general formula are mixed with one or more ammonium salts of fatty acids corresponding to general formula (I) above, in which R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 and n are as defined above, in a ratio by weight of from 10:1 to 1:10.

16. A process as claimed in claim 15, characterized in that oleic acid is used as the fatty acid corresponding to general formula (III).

17. A process as claimed in claims 15 and 16, characterized in that a compound from the group comprising ethylene glycol, glycerol, diglycerol, propylene glycol, diethylene glycol, dipropylene glycol, trimethylol ethane, trimethylol propane, neopentyl glycol, pentaerythritol, dipentaerythritol, sorbitol, sorbitan, diethanolamine, triethanolamine, polyethylene glycol, polypropylene glycol and also propylene oxide-ethylene oxide block polymers and ethylene oxide-propylene oxide block polymers is used as the dihydroxy or polyhydroxy compound corresponding to general formula (IV).

18. A process as claimed in claims 15 to 17, characterized in that mixtures of ammonium salts of several fatty acids are used as the ammonium salt component.

19. A process as claimed in claim 18, characterized in that a mixture of the neutralization product of caproic acid with di-n-butylamine and capric acid with di-n-butyl amine in a ratio by weight of 1:1 is used as the ammonium salt component.

20. A process as claimed in claim 18, characterized in that a mixture of the neutralization product of caproic acid with N,N-dimethyl-1,3-propylenediamine and capric acid with N,N-dimethyl-1,3-propylenediamine in a ratio by weight of 1:1 is used as the ammonium salt component.

21. A process as claimed in claims 15 to 20, characterized in that one or more ammonium salts of fatty acids corresponding to general formula (I) and one or more polyol fatty acids and/or salts thereof corresponding to general formula (II) are mixed with one another in a ratio by weight of 1:3 and water is optionally added.

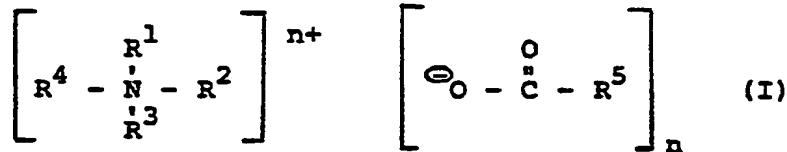
22. The use of the water-soluble mixtures claimed in claims 1 to 14 for inhibiting corrosion in drilling oils, cutting oils, rolling oils, grinding oils, metal-cleaning solutions, coolants and lubricants.

Revendications

25

1. Mélanges solubles dans l'eau pour l'inhibition de la corrosion contenant

a) un ou plusieurs sels ammoniques d'acides gras suivant la formule générale (I)



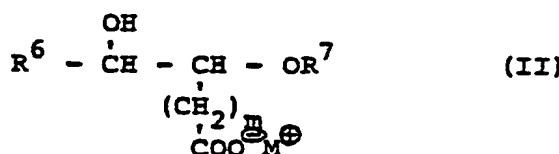
35

dans laquelle n représente 1 ou 2; R¹, R², R³ et R⁴ peuvent être identiques ou différents et représentent de l'hydrogène, des radicaux alkyle ramifiés ou non ramifiés à 1 à 6 atomes de carbone, des radicaux hydroxyalkylène à 1 à 6 atomes de carbone ou des radicaux aminoalkylène à 1 à 8 atomes de carbone, tandis que R⁵ représente des radicaux alkyle: ramifiés et/ou non ramifiés à 6 à 10 atomes de carbone en quantités de 10 à 90% en poids rapportées au poids total du mélange, et

40

b) un ou plusieurs acides gras de polyols et/ou de leurs sels suivant la formule générale (II)

45



50

dans laquelle R⁶ représente un radical alkyle ou alkylène à chaîne droite ou ramifiée à 1 à 19 atomes de carbone et R⁷ représente un radical organique obtenu par élimination d'un groupe hydroxyle d'un composé di- ou polyhydroxylique, M⁽⁺⁾ = H⁽⁺⁾, Na⁽⁺⁾, K⁽⁺⁾ ou un ion ammonium, [R¹R²R³R⁴N]ⁿ⁺ ont la même signification qu'à la formule (I) et m représente des nombres entiers compris dans la plage de 0 à 18, en quantités de 10 à 90% en poids rapportées au poids total du mélange.

55

2. Mélanges solubles dans l'eau, selon la revendication 1, contenant un ou plusieurs sels ammoniques d'acides gras de la formule générale (I) dans laquelle n = 1 et l'un des radicaux R¹ à R⁴ représente un radical alkyle à 1 à 6 atomes de carbone et les autres radicaux représentent de l'hydrogène.

60

3. Mélanges solubles dans l'eau selon la revendication 1, contenant un ou plusieurs sels ammoniques d'acides gras suivant la formule générale (I), dans laquelle n = 1 et deux des radicaux R¹ à R⁴ représentent des radicaux alkyle à 3 ou 4 atomes de carbone et les autres radicaux représentent de l'hydrogène.

65

4. Mélanges solubles dans l'eau selon la revendication 3, contenant un ou plusieurs sels ammoniques d'acides gras suivant la formule générale (I), dans laquelle n = 1 et deux des radicaux R¹ à R⁴ représentent un n-butyle.

5. Mélanges solubles dans l'eau selon la revendication 1, contenant un ou plusieurs sels ammoniques d'acides gras suivant la formule générale (I), dans laquelle n = 2 et le cation ammonium $[R_1R_2R_3R_4N]^+$ représente la $[N,N\text{-diméthylpropylénediamine-1,3}]^{2+}$.

5 6. Mélanges solubles dans l'eau selon les revendications 1 à 5, contenant un ou plusieurs sels ammoniques d'acides gras suivant la formule générale (I), dans laquelle R⁵ représente un radical i-heptyle, i-n-octyle, i-nonyle ou n-décyle.

7. Mélanges solubles dans l'eau selon les revendications 1 à 6, contenant deux sels ammoniques de deux acides gras différents suivant la formule générale (I), dans un rapport pondéral 1:1.

10 8. Mélanges solubles dans l'eau selon la revendication 7, contenant un mélange 1:1 du produit de neutralisation de l'acide caprylique par la di-n-butylamine ainsi que de l'acide caprique par la di-n-butylamine.

9. Mélanges selon les revendications 1 à 8, contenant un ou plusieurs sels ammoniques d'acides gras suivant la formule générale (I) en quantités de 10 à 50% en poids rapportées au poids total du mélange.

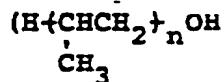
15 10. Mélanges solubles dans l'eau selon la revendication 1, contenant un ou plusieurs acides gras de polyols et/ou leurs sels suivant la formule générale (II), dans laquelle R6 représente un radical alkyle à chaîne droite à 8 à 15 atomes de carbone.

11. Mélanges solubles dans l'eau selon la revendication 1, contenant un ou plusieurs acides gras de polyols et/ou leurs sels suivant la formule générale (II), dans laquelle m représente 8 à 14.

12. Mélanges solubles dans l'eau selon les revendications 10 et 11, contenant un ou plusieurs acides gras de polyols et/ou leurs sels suivant la formule générale (II), dans laquelle R⁶ représente un n-octyle et m le nombre 7.

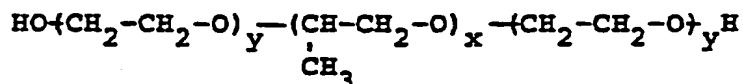
13. Mélanges solubles dans l'eau selon la revendication 1, contenant un ou plusieurs acides gras de polyols et/ou leurs sels suivant la formule générale (II), dans laquelle R⁷ représente un radical organique qui provient de l'élimination d'un groupe hydroxyle dans l'un des composés du groupe suivant:

- | | |
|----|---|
| 25 | Ethylèneglycol
Glycérine
Diglycérine
Propylèneglycol
Diéthylèneglycol |
| 30 | Dipropylèneglycol
Triméthyloléthane
Triméthylolpropane
Néopentylglycol |
| 35 | Pentaérythrite
Dipentaérythrite
Sorbitol
Sorbitane |
| 40 | Diéthanolamine
Triéthanolamine
Polyéthylèneglycol ($H(OCH_2CH_2)_nOH$ avec $n = 1-10$)
Polypropylèneglycol |

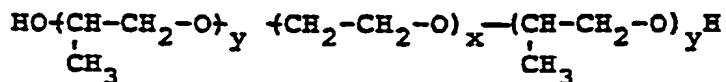


avec $n = 1 - 10$)

50 Polymères séquencés d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylique, c'est-à-dire les composés suivant la formule



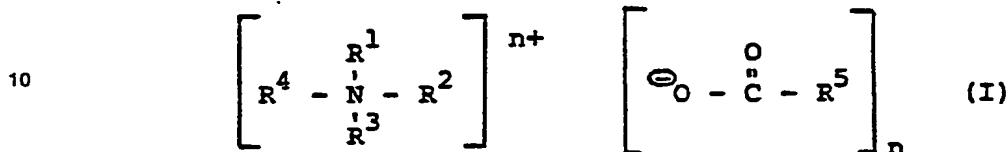
avec $x + y = 2 - 10$ et les polymères séquencés d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, c'est-à-dire les composés de la formule



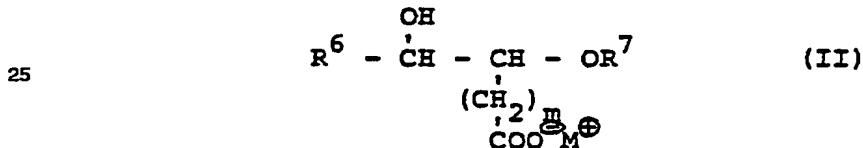
$$\text{avec } x + y = 2 - 10.$$

14. Mélanges solubles dans l'eau selon la revendication 1, contenant un ou plusieurs acides gras de polyols et/ou leurs sels suivant la formule générale (II) en quantités de 50 à 90% en poids rapportées au poids total du mélange.

15. Procédé de production de mélanges solubles dans l'eau pour l'inhibition de la corrosion contenant un ou plusieurs sels ammoniques d'acides gras suivant la formule générale (I)



15 dans laquelle n représente 1 ou 2; R¹, R², R³ et R⁴ peuvent être identiques ou différents et représentent de l'hydrogène, des radicaux alkyle ramifiés à 1 à 6 atomes de carbone, des radicaux hydroxalkylène à 1 à 6 atomes de carbone ou des radicaux aminoalkylène, à 1 à 8 atomes de carbone, tandis que R⁵ représente des radicaux alkyle non ramifiés à 6 à 10 atomes de carbone en quantités de 10 à 90% en poids rapportées au poids total du mélange et un ou plusieurs acides gras de polyols et/ou leurs sels suivant la formule générale (II)



30 dans laquelle R⁶ représente un radical alkyle ou alkylène à chaîne droite ou ramifiée à 1 à 19 atomes de carbone et R⁷ représente un radical organique obtenu par élimination d'un groupe hydroxyle d'un composé di- ou polyhydroxylé, M(⁺) = H(⁺), Na(⁺), K(⁺) ou un ion ammonium, [R¹R²R³R⁴N]⁺ qui a la même signification qu'à la formule (I) et m représente des nombres entiers compris dans la plage allant de 0 à 18 en quantités de 10 à 90% en poids rapportées au poids total du mélange, caractérisé en ce que

35 a) on effectue l'époxydation suivant des procédés connus en soi des acides gras de la formule générale (III)



dans laquelle R⁶ et m ont les significations précitées et Y représente de l'hydrogène, ou de leurs dérivés, dans lesquels Y représente le radical d'un ou de plusieurs alcools polyvalents tels que, par exemple, la glycérine ou le méthanol,

40 b) on fait réagir l'époxyde obtenu suivant des procédés connus, avec un composé di- ou polyhydroxylé de la formule générale (IV)



dans laquelle R⁷ représente un radical organique obtenu en éliminant un groupe hydroxyle d'un composé di- ou polyhydroxylé et que éventuellement

c) on saponifie les dérivés de l'acide gras de polyols obtenus avec des bases de la formule générale M(⁺)OH⁻ dans laquelle M(⁺) a les significations précitées, ou avec un acide et

45 d) on mélange l'acide gras de polyols obtenu et/ou son sel suivant la formule générale (II) et éventuellement, d'autres acides gras de polyols suivant la formule générale précitée avec un ou plusieurs sels ammoniques d'acides gras suivant la formule générale (I) dans laquelle R¹, R², R³, R⁴, R⁵ et n ont les significations précitées, avec un rapport pondéral allant de 10:1 à 1:10.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'on utilise comme acide gras de la formule générale (III) de l'acide oléique.

17. Procédé selon les revendications 15 et 16, caractérisé en ce que l'on utilise comme composé di- ou polyhydroxylé de la formule générale (IV) un composé choisi dans le groupe de l'éthylèneglycol, de la glycérine, de la diglycérine, du propylèneglycol, du diéthylèneglycol, du dipropylèneglycol, du triméthioléthane, du triméthiolpropane, du néopentylglycol, de la pentaérythrone, de la dipentaérythrone, du sorbitol, de la sorbitane, de la diéthanolamine, de la triéthanolamine, du polyéthylèneglycol, du polypropylèneglycol ainsi que des polymères séquencés d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène et les polymères séquencés d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène.

18. Procédé selon les revendications 15 à 17, caractérisé en ce que l'on utilise comme sels ammoniques des mélanges de sels ammoniques de plusieurs acides gras.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'on utilise comme sels ammoniques un mélange du produit de neutralisation de l'acide caproïque, par la di-n-butylamine et de l'acide caprique par la di-n-butylamine avec un rapport pondéral 1:1.

EP 0 237 959 B1

20. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'on utilise comme sels d'ammonium un mélange du produit de neutralisation de l'acide caproïque par la N,N-diméthylpropylénediamine-1,3 et de l'acide caprique par la N,N-diméthylpropylénediamine-1,3 avec un rapport pondéral 1:1.

5 21. Procédé selon les revendications 15 à 20, caractérisé en ce que l'on mélange l'un à l'autre un ou plusieurs sels ammoniques d'acides gras suivant la formule générale (I) et un ou plusieurs acides gras de polyols et/ou leurs sels suivant la formule générale (II) dans un rapport pondéral 1:3.

22. Utilisation des mélanges solubles dans l'eau selon les revendications 1 à 14 pour l'inhibition de la corrosion dans les huiles de forage, les huiles de coupe, les huiles de laminage, les huiles de meulage, les solutions de nettoyage des métaux, les agents de refroidissement et les lubrifiants.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65